

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-103566

(43)Date of publication of application : 02.04.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-197051

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.07.2003

(72)Inventor : TAKAHASHI TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 2002206925

Priority date : 16.07.2002

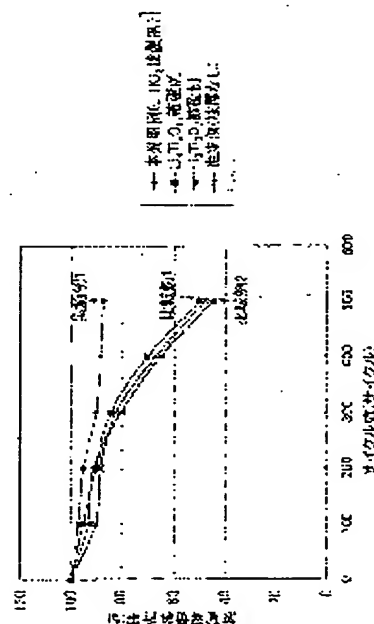
Priority country : JP

(54) POSITIVE ACTIVE SUBSTANCE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which has excellent cycle charging/discharging characteristics and load characteristics and which can be suitably used for a lithium ion secondary battery, etc. and to provide a positive active substance for the nonaqueous electrolyte secondary battery used therefor.

SOLUTION: In the positive active substance for the nonaqueous electrolyte secondary battery which contains a powder body and a powder having a coating layer coating at least part of the surface of the body, a composition of the body is represented by formula: Li_xMO_2 (wherein x is a numeric value which satisfies $0.98 \leq x \leq 1.02$, and M is at least one type selected from the group consisting of Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mg, Al and Zr), and the coating layer is made of a powder of an LiTiO_2 . The nonaqueous electrolyte secondary battery uses the positive active substance for the nonaqueous electrolyte secondary battery.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

23.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-103566

(P2004-103566A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/02

H01M 10/40

テーマコード (参考)

5H029

5H050

C

D

Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-197051 (P2003-197051)

(22) 出願日 平成15年7月15日 (2003.7.15)

(31) 優先権主張番号 特願2002-206925 (P2002-206925)

(32) 優先日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望 稔

(74) 代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(74) 代理人 100112645

弁理士 福島 弘 薫

(74) 代理人 100114384

弁理士 高見 憲

(72) 発明者 高橋 武志

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

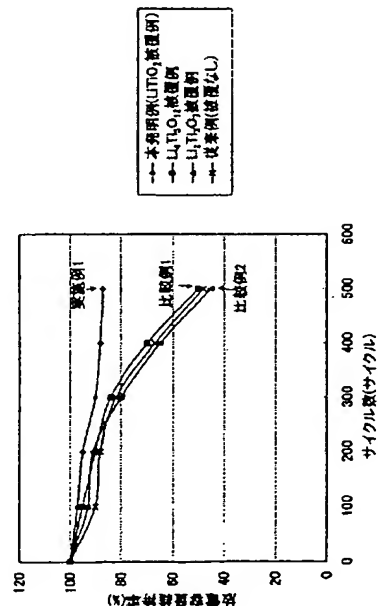
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極活物質および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル充放電特性および負荷特性のいずれにも優れ、リチウムイオン二次電池等に好適に用いることができる非水電解液二次電池およびそれに用いられる非水電解液二次電池用正極活物質の提供。

【解決手段】 粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解液二次電池用正極活物質であって、該粉末本体の組成が、組成式 $Li_x MO_2$ (式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.02$ を満たす数を表し、 M は Fe 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Al および Zr からなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。) で表され、該被覆層が、 $LiTiO_2$ の粉末からなる、非水電解液二次電池用正極活物質、ならびに、前記非水電解液二次電池用正極活物質を用いた非水電解液二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解液二次電池用正極活物質であって、

該粉末本体の組成が、組成式 $Li_x MO_2$ (式中、 x は $0.98 \leq x \leq 1.02$ を満たす数を表し、 M はFe、V、Cr、Mn、Co、Ni、Mg、AlおよびZrからなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。) で表され、

該被覆層が、 $LiTiO_2$ の粉末からなる、非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記 $LiTiO_2$ が空間群 $Fm3m$ に属する、請求項1に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記粉末本体に含有されるMの原子数に対する前記被覆層に含有されるTiの原子数の割合が、 $0.01 \sim 1.0\%$ である、請求項1または2に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項4】

前記 $LiTiO_2$ の粉末の中心粒子径が、 $5 \mu m$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項5】

比表面積が $0.2 \sim 2.0 m^2 / g$ である、請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質を用いた非水電解液二次電池。

【請求項7】

負極に用いられる負極活物質として、金属リチウム、リチウム合金およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる非水電解液二次電池用負極活物質を用いた請求項6に記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】

請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を帯状正極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を負極活物質として用いた負極活物質層を帯状負極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在して

いる渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モバイル電子機器等に好適に用いられるリチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池に用いられる正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノート型パソコンに代表されるモバイル電子機器の電源として広く利用されている。また、最近では電気自動車用バッテリー等の大容量の電源への応用が期待されている。

【0003】

現在、携帯電話等のモバイル電子機器には様々な機能が付与されており、これに伴い電源となるリチウムイオン二次電池には、更なる負荷特性の向上が要求されている。

また、リチウムイオン二次電池を電気自動車に利用する場合、5年以上の電池寿命が要求されており、多数回の充放電を繰り返しても放電容量が低下しない特性、即ち、サイクル充放電特性を改善する必要がある。更に、電気自動車に利用する場合、大電流を放電する必要があり、更なる負荷特性の向上が要求されている。

【0004】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、従来、コバルト酸リチウムに代表される、 $LiMO_2$ (式中、 M は遷移金属元素を表す。) で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物が用いられている。そして、この正極活物質を改良してリチウムイオン二次電池のサイクル充放電特性を向上させることを目的とした技術として、 $LiCoO_2$ にAlを添加する技術(特許文献1参照。)、 $Li(Co, Ni)O_2$ にNa、K、Mg、CaおよびAlのうち少なくとも1種を添加する技術(特許文献2参照。)等が提案されている。

また、サイクル充放電特性を向上させることを目的として、正極活物質の表面をチタンカップリング剤で表面処理する技術(特許文献3参照。)および正極活物質の表面に鉛等の金属元素をスパッタリング等により付着させる技術(特許文献4参照。)も提案されている。しかしながら、上述した技術では、近年のリチウムイオン二次電池に要求されているサイクル充放電特性と負荷特性の双方を満足することはできなかった。

【0005】

また、リチウム二次電池においては、リチウムイオンが正極と負極との間を行き来することによって充電および放電が行われるので、充放電の効率の点では、 Li の量が多いほど好ましい。即ち、リチウム-遷移金属複合酸化物の組成を $Li_x MO_2$ (式中、 M は遷移金属元

素を表す。)で表した場合において、Mに対するLiの比であるxが大きいほど、充放電の効率の点では、好ましい。したがって、通常、xは化学量論比から定まる値(x=1)よりも大きく設定される。しかしながら、xを大きくすると、ハイレート時(大電流放電時)の放電容量、即ち、負荷特性が低下する傾向があるため、実際にはxはあまり大きくすることができなかった。

したがって、このようなMに対するLiの比を大きくする手法を用いても、サイクル充放電特性と負荷特性の双方を満足することはできなかった。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-7958号公報

【特許文献2】

特開平10-255795号公報

【特許文献3】

特開平4-329267号公報

【特許文献4】

特開平8-279357号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、リチウム二次電池において、現在の種々の機能が付与されたモバイル電子機器や大容量の電源に要求される、サイクル充放電特性および負荷特性を実現する技術は、十分に確立されていないのが現状である。

したがって、本発明の目的は、サイクル充放電特性および負荷特性のいずれにも優れ、リチウムイオン二次電池等に好適に用いることができる、非水電解液二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、正極活物質として用いられるリチウム-遷移金属複合酸化物(Li_xMO_2)の粉末の表面の少なくとも一部を、 LiTiO_2 の粉末で被覆することにより、遷移金属元素(M)に対するリチウム(Li)の原子数比(x)を大きくした場合であっても、負荷特性の低下が抑制され、優れたサイクル充放電特性と優れた負荷特性とを両立することができることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

即ち、本発明は、以下の(1)～(8)を提供する。

【0010】

(1) 粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解液二次電池用正極活物質であって、

該粉末本体の組成が、組成式 Li_xMO_2 (式中、xは $0.98 \leq x \leq 1.02$ を満たす数を表し、MはFe、V、Cr、Mn、Co、Ni、Mg、AlおよびZrからなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。)で

(3)

特開2004-103566

4

表され、

該被覆層が、 LiTiO_2 の粉末からなる、非水電解液二次電池用正極活物質。

【0011】

(2) 前記 LiTiO_2 が空間群Fm3mに属する、上記(1)に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0012】

(3) 前記粉末本体に含有されるMの原子数に対する前記被覆層に含有されるTiの原子数の割合が、0.01～1.0%である、上記(1)または(2)に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0013】

(4) 前記 LiTiO_2 の粉末の中心粒子径が、 $5\mu\text{m}$ 以下である上記(1)～(3)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0014】

(5) 比表面積が $0.2 \sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ である、上記(1)～(4)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

20 【0015】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質を用いた非水電解液二次電池。

【0016】

(7) 負極に用いられる負極活物質として、金属リチウム、リチウム合金およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる非水電解液二次電池用負極活物質を用いた上記(6)に記載の非水電解液二次電池。

【0017】

30 (8) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を帯状正極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を負極活物質として用いた負極活物質層を帯状負極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解液二次電池。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の非水電解液二次電池用正極活物質(以下、単に「本発明の正極活物質」という。)は、粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる。

【0019】

粉末本体は、リチウム-遷移金属複合酸化物であり、その組成は、組成式 $\text{Li}_x \text{MO}_2$ で表される。

ここで、 x は $0.98 \leq x \leq 1.02$ を満たす数を表す。

また、 M は Fe 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Al および Zr からなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。 M としては、 Co または Co を含む2種以上であるのが、サイクル特性に優れる点で、好ましい。

【0020】

粉末本体の大きさは、特に限定されないが、中心粒子径が $3.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。なお、本明細書において、「中心粒子径」とは、「レーザー回折式で測定した中心粒子径」をいう。

また、粉末本体の形状は、球状に限定されない。

【0021】

被覆層は、 LiTiO_2 の粉末からなる。 LiTiO_2 としては、特に限定されず、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ に属する LiTiO_2 、層状の LiTiO_2 等が挙げられるが、中でも、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ に属する LiTiO_2 であるのが好ましい。

本発明者の知見によれば、種々のチタン酸リチウムの中でも、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ に属する LiTiO_2 を用いると、負荷特性を低下させない効果が実現される。チタン酸リチウムの中でも、逆スピネル型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ やラムステライド型の $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を用いた場合は、上記効果は得られない。また、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ に属する結晶構造を有する LiFeO_2 や LiNiO_2 を用いた場合も、上記効果は得られない。

このように空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ に属する LiTiO_2 を用いる場合において上記効果が得られる理由は明らかでないが、通常、4価で存在する Ti を3価で安定に存在させたために、充放電時にリチウムイオンの授受を行う際、特異な現象が起きているためであると推測される。

【0022】

LiTiO_2 の粉末の大きさは、特に限定されないが、中心粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。上記範囲であると、粉末本体を容易に被覆することができる。

また、 LiTiO_2 の粉末の形状は、球状に限定されない。

【0023】

LiTiO_2 の粉末の製造方法は、特に限定されないが、例えば、原料として Li_2CO_3 と TiO_2 とを用い、これらを混合して若干の還元雰囲気中（例えば、 Ar と H_2 との混合気体中）で焼成を行うと、 Ti を3価で存在させることができ、 LiTiO_2 を得ることができる。これを粉砕して LiTiO_2 の粉末が得られる。なお、大気中で焼成すると、 Ti は通常4

価で安定なため、焼成温度によっては逆スピネル型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ やラムステライド型の $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が生成するので、好ましくない。

【0024】

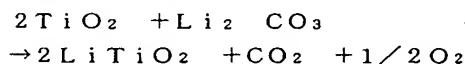
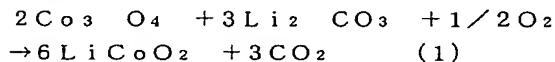
上記 Li_xMO_2 の粉末本体に、上記 LiTiO_2 の粉末を被覆させる方法は、特に限定されず、一般に用いられている混合機を用いることができる。中でも、微量添加を行うため、高速でせん断性の高い高速流動式混合機等が好ましい。

10 【0025】

また、 Li_xMO_2 の粉末本体に LiTiO_2 の粉末を乾式混合で被覆させる方法のほかに、 Li_xMO_2 の焼成時に LiTiO_2 を被覆させる方法を用いることもできる。

ただし、この場合、 Ti が3価で安定するように、焼成中の雰囲気制御を制御する必要がある。例えば、 Li_xMO_2 が LiCoO_2 である場合、 LiCoO_2 の合成に、原料として Co_3O_4 および Li_2CO_3 を用いるときは、下記式(1)のような酸化反応が起こる。この雰囲気中に TiO_2 が存在すると、下記式(2)の反応が起こり、 Ti が還元される。しかし、雰囲気中に過剰な酸素が存在すると、 Ti は還元されずに4価で安定となり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ となってしまう。

【0026】



30 (2)

【0027】

本発明の正極活物質は、比表面積が $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。比表面積が上記範囲であると、リチウムイオン二次電池のガス発生を大幅に低減させることができる。比表面積が $0.4 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましい。

【0028】

以下に、本発明の正極活物質について更に具体的に説明する。

40 図1は、 Li_xCoO_2 からなる粉末本体の表面を LiTiO_2 の粉末で被覆してなる本発明例の正極活物質 ($\text{Ti}/\text{Co} = 0.1\%$) と、 LiTiO_2 の粉末で被覆していない従来例の正極活物質とについて、 x と高負荷時の放電容量との関係を示したグラフである。図1に示されるように、 LiTiO_2 被覆されている本発明例は、従来例に比べて、 x を1より大きくした場合における高負荷時の放電容量の低下が抑制されている。即ち、本発明例は、負荷特性に優れている。

なお、図1に示されるように、 x が $0.98 \leq x \leq 1.02$ を満たす範囲において、本発明例が従来例に比べて

負荷特性に優れているので、本発明においてはxを上記範囲に限定した。

【0029】

なお、図1は、実験に基づいて作成されたものである。この実験において、放電負荷は2C（なお、1Cは、1時間で放電が終了する電流負荷である。以下、同じ。）であり、充電電位は4.2Vであり、放電電位は2.75Vであった。また、実験は、後述する実施例と同様の方法により円筒電池を作製して行った。

【0030】

図2は、図1と同様の本発明例（ LiTiO_2 被覆例、 $\text{Ti}/\text{Co}=0.1\%$ ）と、 LiTiO_2 の粉末で被覆していない従来例の正極活物質と、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 被覆例（ $\text{Ti}/\text{Co}=0.1\%$ ）と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆例（ $\text{Ti}/\text{Co}=0.1\%$ ）とについて、充放電の繰返し回数（サイクル数）と放電容量維持率との関係を示したグラフである。

図2に示されるように、 LiTiO_2 被覆されている本発明例は、従来例、逆スピネル型の $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 被覆例およびラムステライド型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆例に比べて、サイクル数を多くした場合における放電容量の低下が抑制されている。即ち、本発明例は、サイクル充放電特性に優れている。

【0031】

なお、図2は、実験に基づいて作成されたものである。この実験において、放電負荷は1.0Cであり、充電電位は4.2Vであり、放電電位は2.75Vであった。また、実験は図1と同様の円筒電池を作製して行った。

【0032】

図3は、図1と同様の本発明例（ LiTiO_2 被覆例）と、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 被覆例と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆例とについて、 LiTiO_2 のCoの原子数に対する LiTiO_2 のTiの原子数の割合（ Ti/Co ）と、放電容量維持率との関係を示したグラフである。

図3に示されるように、 LiTiO_2 被覆されている本発明例は、 Ti/Co が0.01~1%であると、特に放電容量維持率が高いため、好ましい。

【0033】

なお、図3は、実験に基づいて作成されたものである。この実験において、放電負荷は1.0Cであり、充電電位は4.2Vであり、放電電位は2.75Vであり、サイクル数は500サイクルであった。また、実験は図1と同様の円筒電池を作製して行った。

【0034】

本発明の正極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解液二次電池に好適に用いられる。

即ち、本発明の非水電解液二次電池は、本発明の正極活物質を用いた非水電解液二次電池である。本発明の非水

電解液二次電池は、その正極活物質の少なくとも一部として本発明の正極活物質を用いていられよう。

【0035】

本発明の非水電解液二次電池が、正極活物質として、本発明の正極活物質とともに、マンガン酸リチウムを用いている場合には、サイクル充放電特性および負荷特性だけでなく、過充電特性および安全性も優れたものとしてすることができる。マンガン酸リチウムとしては、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{3-a}\text{O}_{4+f}$ （aは0.8 \leq a \leq 1.2を満たす数を表し、fは-0.5 \leq f \leq 0.5を満たす数を表す。）で表されるマンガン酸リチウムが好ましい。また、このマンガン酸リチウムは、その一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。

【0036】

本発明の非水電解液二次電池に用いられる正極の好ましい製造方法を以下に説明する。

本発明の非水電解液二次電池に用いられる正極は、好ましくは、本発明の正極活物質の粉末および所望により用いられる上記マンガン酸リチウムの粉末と、導電剤、結着剤および分散剤とを混合させ、スラリーを形成させ、このスラリーをアルミニウム箔等の集電体に塗布し、または担持させ、プレス圧延して正極活物質層を集電体に形成させることにより得られる。

図4は、正極の模式的な断面図である。図4に示されているように、正極13は、正極活物質5を結着剤4により集電体12上に保持させてなる。

【0037】

正極板に用いられる導電剤としては、例えば、天然黒鉛、鱗片状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等のグラファイト類；アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維等の導電性繊維類等を単独でまたはこれらの混合物として用いることができる。

【0038】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、アクリル樹脂等が挙げられる。

中でも、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。本発明の正極活物質は、 LiTiO_2 により被覆されているため、ポリフッ化ビニリデンとなじみやすく、スラリー性に優れるため、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いると、サイクル特性が更に優れたものとなる。

なお、結着剤および分散剤の代わりに、溶媒中の結着剤を用いてもよい。

【0039】

本発明の正極活物質は導電剤との混合性がよいので、本発明の非水電解液二次電池は、電池の内部抵抗が小さい

と考えられる。これにより、サイクル充放電特性および負荷特性、特に負荷特性が向上すると考えられる。

また、本発明の正極活物質は結着剤と混合する際にもスラリー性状に優れる。更に、本発明の正極活物質が粗大粒子を含まない場合には、得られる正極の塗膜面の表面が平滑性に優れたものとなる。このため、充放電に伴う塗膜面の表面におけるリチウムイオンの出入りが均一に行われるようになるため、サイクル充放電特性が極めて優れたものとなる。

【0040】

本発明の非水電解液二次電池は、従来公知の非水電解液二次電池において、正極活物質として、本発明の正極活物質を用いればよく、他の構成は特に限定されない。

【0041】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、LiAl合金、LiSn合金、LiPb合金が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、グラファイト、黒鉛、難黒鉛炭素等の炭素材料；酸化スズ、酸化チタン等の酸化物が挙げられる。

【0042】

電解液としては、作動電圧で変質したり、分解したりしない化合物であれば特に限定されない。

溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。中でも、高沸点溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましく、低沸点溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。特に、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせが好ましい。この場合、重量比で、(エチレンカーボネート) / (ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種) = 20/80 ~ 40/60であるのが好ましい。

【0043】

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

中でも、六フッ化リン酸リチウムが好ましい。

【0044】

本発明の正極活物質は、 LiTiO_2 により被覆されているため、電解液の分解が抑制され、その結果、サイクル特性が優れたものとなる。

本発明の非水電解液二次電池が、溶媒としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物、電解質として六フッ化リン酸リチウムを用いた電解液を用いている場合、負荷特性および高温保存特性が優れたものとなる。被覆層である LiTiO_2 と上記電解液との相乗効果により、電子の通りやすさが向上するため負荷特性が向上すると考えられる。また、被覆層である LiTiO_2 と上記電解液との相乗効果により、高温時における正極活物質の自己放電を防止することができるため高温保存特性が向上すると考えられる。

【0045】

上述した溶媒と電解質とを混合して電解液とする。ここで、ゲル化剤等を添加し、ゲル状として使用してもよい。また、吸湿性ポリマーに吸収させて使用してもよい。更に、無機系または有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用してもよい。

【0046】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。中でも、ポリエチレン製の多孔性膜が好ましい。

【0047】

本発明の正極活物質と、上述した負極活物質、電解液、セパレータおよび結着剤を用いて、定法に従い、本発明の非水電解液二次電池を得ることができる。これにより、従来達成することができなかった優れた電池特性が実現される。

【0048】

本発明の非水電解液二次電池の好適な態様として、本発明の正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を帯状正極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を負極活物質として用いた負極活物質層を帯状負極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状負極と帯状セパレータとを具備し、前記帯状正極と前記帯状負極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解液二次電池が挙げられる。

このような非水電解液二次電池は、製造工程が簡単であるとともに、正極活物質層および負極活物質層の割れや、これらの帯状セパレータからのはく離が生じにくい。また、電池容量が大きく、エネルギー密度が高い。

【0049】

本発明の非水電解液二次電池の形状は、特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、ラミネート型等とすることができる。

図5は、円筒型電池の模式的な断面図である。図5に示されるように、円筒型電池20においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とが、セパレータ14を介して、繰り返し積層されている。

図6は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。図6に示されるように、コイン型電池30においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、負極11とが、セパレータ14を介して、積層されている。

図7は、角型電池の模式的な断面斜視図である。図7に示されるように、角型電池40においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とが、セパレータ14を介して、繰り返し積層されている。

【0050】

本発明の非水電解液二次電池の用途は特に限定されない。例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモ리카ード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルコンパクトディスク(CD)プレーヤ、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器の電源として用いることができる。

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オーブン電子レンジ、食器洗浄器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源としても用いることができる。

更に、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

【0051】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

1. 正極活物質の調製

(実施例1)

まず、表面にコートする空間群Fm3mに属するLiTiO₂粉末を以下のようにして調製した。

原料のLi₂CO₃とTiO₂をLi:Ti=1:1となるように計量し、乾式混合した。得られた混合後の粉体を、ArとH₂との混合気体(Ar:H₂=99:1(体積比))中、700℃で10時間焼成し、LiTiO₂を得た。このようにして得たLiTiO₂を、らいかい乳鉢を用いて粉砕して、中心粒

子径1.5μmのLiTiO₂粉末を得た。

【0052】

つぎに、正極活物質として、LiCoO₂粉末を以下のようにして調製した。コバルト原料であるCo₃O₄とリチウム原料であるLi₂CO₃とを、Coに対するLiの比xが1.00となるように計量し、乾式混合した。得られた混合後の粉体を、大気流中、900℃で10時間焼成し、組成式LiCoO₂で表される正極活物質を得た。この正極活物質を振動ミルを用いて10分間分散させて、中心粒子径7.6μmのLiCoO₂粉末を得た。

【0053】

上記で調製されたLiTiO₂粉末とLiCoO₂粉末とを、TiとCoとの原子数比がTi/Co=0.1%となるように計量し、高速流動式混合機を用いて処理し、LiTiO₂粉末により表面を被覆されたLiCoO₂粉末を得た。XPS(X線光電子分光法)による解析を行った結果、LiTiO₂粉末により表面を被覆されたLiCoO₂粉末であることが確認された。

【0054】

(実施例2)

LiTiO₂粉末とLiCoO₂粉末との混合において、Ti/Co=0.01%とした以外は実施例1と同様の方法により、LiTiO₂粉末により表面を被覆されたLiCoO₂粉末を得た。

【0055】

(実施例3)

LiTiO₂粉末とLiCoO₂粉末との混合において、Ti/Co=1%とした以外は実施例1と同様の方法により、LiTiO₂粉末により表面を被覆されたLiCoO₂粉末を得た。

得られた粉末について、Cu-Kα線を用いたXRD

(X-ray diffraction, X線回折法)により、2θ=15°~70°の範囲で測定を行った。結果を図8に示す。図8より、LiCoO₂と、空間群Fm3m(No. 225)に属するLiTiO₂のピーク(JCPDSカード16-0223)が確認された。

【0056】

(実施例4)

コバルト原料であるCo₃O₄、マグネシウム原料であるMgF₂、リチウム原料であるLi₂CO₃およびチタン原料であるTiO₂を、CoおよびMgの和に対するLiの比xが1.00、MgとCoとの原子数比がMg/Co=0.2%、TiとCoとの原子数比がTi/Co=0.1%となるように計量した。計量後、高速流動式混合機で原料Co₃O₄、MgF₂、Li₂CO₃およびTiO₂を乾式混合した。得られた混合物をアルミナ増塔に入れ、大気中、

985℃で10時間焼成し、 LiTiO_2 粉末により表面を被覆された LiCoO_2 粉末を得た。焼成時には、Tiが還元されやすくなるように、坩堝内の大気が循環しないようにした。

得られた粉末について、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いたXRDにより、 $2\theta = 15^\circ \sim 70^\circ$ の範囲で測定を行った。結果を図9に示す。図9より、 LiCoO_2 と、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ (No. 225) に属する LiTiO_2 のピーク (JCPDSカード16-0223) が確認された。

また、XPSによる解析を行った結果、Ti元素により表面を被覆された LiCoO_2 粉末であることが確認された。

したがって、合成された LiCoO_2 粉末は、表面を LiTiO_2 で被覆されていることが確認された。

【0057】

(比較例1)

まず、表面にコートする逆スピネル型の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を以下のようにして調製した。

原料の Li_2CO_3 と TiO_2 を $\text{Li}:\text{Ti} = 4:5$ となるように計量し、乾式混合した。得られた混合後の粉末を、大気中、800℃で10時間焼成し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を得た。このようにして得た $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を、らいかい乳鉢を用いて粉碎して、中心粒子径 $3.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を得た。

【0058】

つぎに、 LiTiO_2 粉末の代わりに、上記で得られた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を用いた以外は、実施例1と同様の方法により ($\text{Ti}/\text{Co} = 0.1\%$)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末により表面を被覆された LiCoO_2 粉末を得た。

【0059】

(比較例2)

まず、表面にコートするラムステライド型の $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末を以下のようにして調製した。

原料の Li_2CO_3 と TiO_2 を $\text{Li}:\text{Ti} = 2:3$ となるように計量し、乾式混合した。得られた混合後の粉末を、大気中、1000℃で10時間焼成し、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を得た。このようにして得た $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を、らいかい乳鉢を用いて粉碎して、中心粒子径 $4.0\mu\text{m}$ の $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末を得た。

【0060】

つぎに、 LiTiO_2 粉末の代わりに、上記で得られた $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末を用いた以外は、実施例1と同様の方法により ($\text{Ti}/\text{Co} = 0.1\%$)、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末により表面を被覆された LiCoO_2 粉末を得た。

【0061】

(比較例3)

$\text{Ti}/\text{Co} = 10\%$ とした以外は実施例1と同様の方法により、 LiTiO_2 粉末により表面を被覆された LiCoO_2 粉末を得た。

【0062】

(比較例4)

コバルト原料である Co_3O_4 およびリチウム原料である Li_2CO_3 を、Coに対するLiの比xが1.00となるように、計量した。計量後、高速流動式混合機で原料 Co_3O_4 および Li_2CO_3 を乾式混合した。得られた混合物をアルミナ坩堝に入れ、大気気流中、985℃で10時間焼成し、 LiCoO_2 粉末を得た。

【0063】

2. 正極活物質の評価 (1)

実施例1~3および比較例1~3で得られた各正極活物質について、円筒電池を作製して、初期放電容量、負荷特性およびサイクル充放電特性を以下のようにして評価した。

20 【0064】

円筒電池は、以下のようにして作製した。

正極活物質の粉末90重量部と、導電剤 (アセチレンブラック) 5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部とを混練してペーストを調製し、これを正極集電体に塗布し乾燥させて正極板とした。負極板にはカーボン (グラファイト) を用い、セパレータには多孔性プロピレンフィルムを用いた。電解液には、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート = 1/1 (体積比) の混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/L の濃度となるように溶解させた溶液を用いた。正極板、負極板およびセパレータを薄いシート状に成形し、これを巻回させて金属円筒形の電池ケースに収納し、リチウムイオン二次電池の円筒電池を得た。

【0065】

(1) 初期放電容量

放電負荷0.2C、充電電位4.2V、放電電位2.75Vの条件で、初期放電容量を測定した。

【0066】

(2) 負荷特性

40 放電負荷2C、充電電位4.2V、放電電位2.75Vの条件で、高負荷放電容量を測定し、負荷特性を評価した。

【0067】

(3) サイクル充放電特性

放電負荷1.0C、充電電位4.2V、放電電位2.75Vの条件で充放電を繰り返し行い、500サイクル後の放電容量を測定した。得られた500サイクル後の放電容量の値を上記で得られた初期放電容量の値で除して、500サイクル放電容量維持率を求め、サイクル充放電特性を評価した。

【0068】

結果を第1表に示す。なお、一部の結果については、図1～図3中にも示した。

第1表から明らかなように、本発明の正極活物質（実施例1～3）は、初期放電容量、負荷特性およびサイクル充放電特性のいずれにも優れる。

これに対して、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末を用いた場 *

*合（比較例1）および $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 粉末を用いた場合（比較例2）は、負荷特性およびサイクル充放電特性に劣っていた。また、被覆させる LiTiO_2 粉末の量が多すぎる場合（比較例3）も、負荷特性およびサイクル充放電特性に劣っていた。

【0069】

【表1】

第1表

	初期放電容量(1.0C) (mAh/g)	高負荷放電容量(2C) (mAh/g)	500サイクル放電 容量維持率 (%)
実施例1	161.0	155.1	87
実施例2	160.5	156.2	82
実施例3	161.1	154.8	85
比較例1	156.2	134.2	50
比較例2	155.3	133.8	45
比較例3	150.6	120.5	40

【0070】

3. 正極活物質の評価(2)

実施例4および比較例4で得られた各正極活物質について、試験用二次電池を以下のようにして作製した。

正極活物質の粉末90重量部と、導電剤となる炭素粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデンのノルマルメチルピロリドン（ポリフッ化ビニリデン量として5重量部）とを混練してペーストを調製し、これを正極集電体に塗布し乾燥させて正極板とした。得られた正極板を用い、負極がリチウム金属である試験用二次電池を得た。

【0071】

この試験用二次電池について、放電負荷1.50C、充電電位4.3V、放電電位2.75Vの条件で、放電さ

せ、このときの放電容量を負荷放電容量、平均電位を負荷電位とした。負荷放電容量および負荷電位により、負荷特性を評価した。なお、同様に、放電負荷0.25Cおよび1.00Cでも放電容量および平均電位を測定した。

【0072】

結果を第2表に示す。

第2表から明らかなように、本発明の正極活物質（実施例4）は、 LiTiO_2 粉末により被覆されていない場合（比較例4）に比べて、負荷放電容量および負荷電位のいずれも値が高く、負荷特性に優れる。

【0073】

【表2】

第2表

	放電負荷 (C)	放電容量(mAh/g)	平均電位 (V)
実施例4	0.25	161.0	3.95
	1.00	158.5	3.88
	1.50	155.8	3.83
比較例4	0.25	158.9	3.95
	1.00	151.6	3.82
	1.50	144.5	3.72

【0074】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の正極活物質は、サイクル充放電特性および負荷特性のいずれにも優れる。したがって、本発明の正極活物質は、リチウムイオン二次電池等に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Li_xCoO_2 からなる粉末本体の表面を LiTiO_2 の粉末で被覆してなる本発明例の正極活物質 ($\text{Ti}/\text{Co}=0.1\%$) と、 LiTiO_2 の粉末で被覆していない従来例の正極活物質とについて、 x と高負荷時の放電容量との関係を示したグラフである。

【図2】 図1と同様の本発明例 (LiTiO_2 被覆例、 $\text{Ti}/\text{Co}=0.1\%$) と、 LiTiO_2 の粉末で被覆していない従来例の正極活物質と、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 被覆例 ($\text{Ti}/\text{Co}=0.1\%$) と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆例 ($\text{Ti}/\text{Co}=0.1\%$) とについて、充放電の繰返し回数 (サイクル数) と放電容量維持率との関係を示したグラフである。

【図3】 図1と同様の本発明例 (LiTiO_2 被覆例) と、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 被覆例と、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被覆例とについて、 LiTiO_2 の Co の原子数に対する LiTiO_2 の Ti の原子数の割合

(Ti/Co) と、放電容量維持率との関係を示したグラフである。

【図4】 正極の模式的な断面図である。

【図5】 円筒型電池の模式的な断面図である。

【図6】 コイン型電池の模式的な部分断面図である。

【図7】 角型電池の模式的な断面斜視図である。

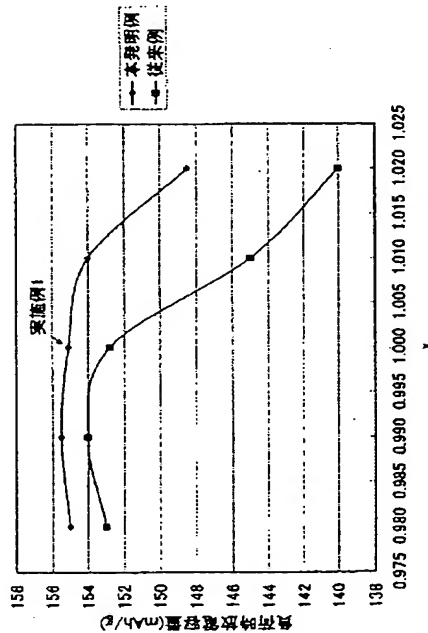
【図8】 実施例3で得られた LiTiO_2 粉末により表面を被覆された LiCoO_2 粉末のX線回折法の結果を示すチャートである。

【図9】 実施例4で得られた LiTiO_2 粉末により表面を被覆された LiCoO_2 粉末のX線回折法の結果を示すチャートである。

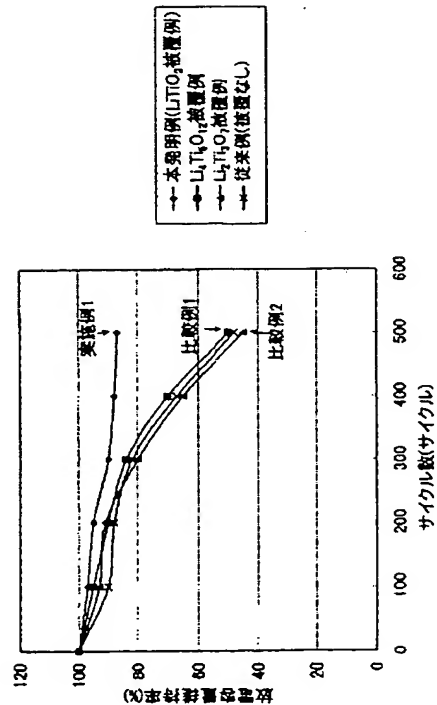
【符号の説明】

- 4 結着剤
- 5 正極活物質
- 11 負極
- 12 集電体
- 13 正極
- 14 セパレーター
- 20 円筒型電池
- 30 コイン型電池
- 40 角型電池

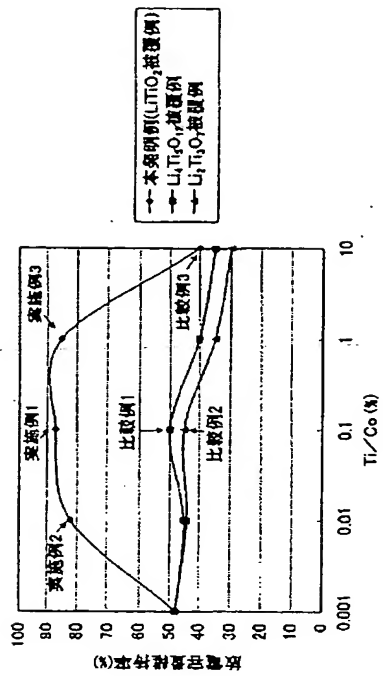
【図1】



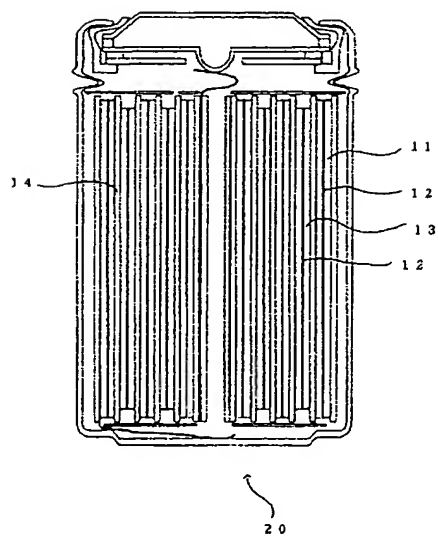
【図2】



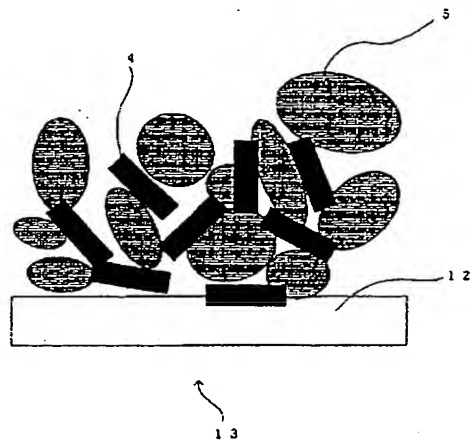
【図3】



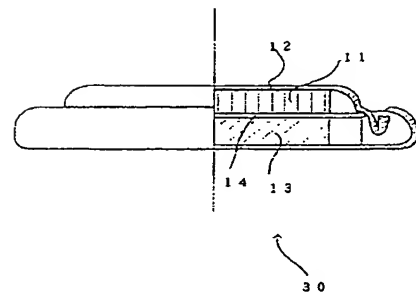
【図5】



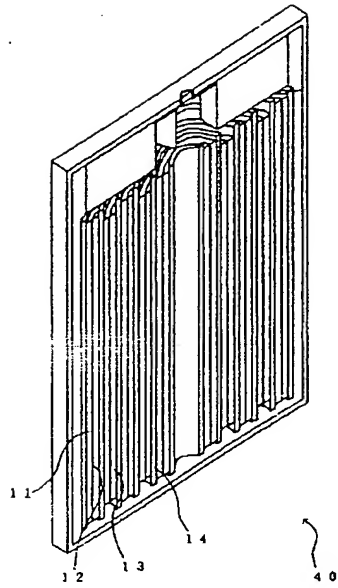
【図4】



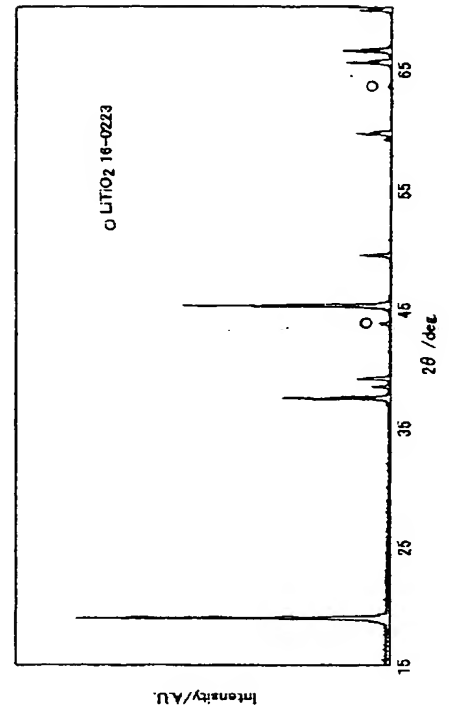
【図6】



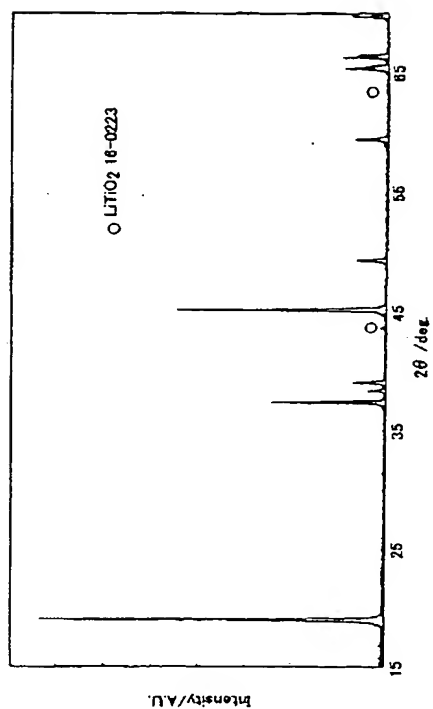
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK18 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14
 CJ22 DJ16 DJ17 HJ01 HJ05 HJ07
 5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08 CA29 CB08 FA05 FA17 FA18
 FA19 GA02 HA01 HA05 HA07